

**POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE ANION ELECTRODEPOSITION COATING
RESIN COMPOSITION, ELECTRODEPOSITION COATING BATH USING THE
SAME, PREPARATION OF RESIST PATTERN AND PRODUCTION OF PRINT
CIRCUIT BOARD AND PRINT CIRCUIT BOARD**

Publication number: JP5117557

Publication date: 1993-05-14

Inventor: TACHIKI SHIGEO; KO MASAHICO; AKAHORI
SATOHIKO; KATO TAKURO

Applicant: HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- International: C23F1/00; C09D5/44; C25D13/06; C25D13/10;
G03F7/004; G03F7/039; H05K3/06; C09D5/44;
C23F1/00; C09D5/44; C25D13/04; C25D13/10;
G03F7/004; G03F7/039; H05K3/06; C09D5/44; (IPC1-
7): C09D5/44; C23F1/00; C25D13/06; C25D13/10;
G03F7/004; G03F7/039; H05K3/06

- European:

Application number: JP19920011190 19920124

Priority number(s): JP19920011190 19920124; JP19910007989 19910125

Report a data error here

Abstract of JP5117557

PURPOSE:To obtain the subject composition containing a specific compound, capable of forming a good resist pattern free from an undeveloped part, having excellent light sensitivity and high resolution and useful for electrodeposition coating bath. **CONSTITUTION:**The objective composition containing a compound of formula I [R<1> is H, halogen, OH, alkyl or alkoxy; R<2> is H, OH, alkyl, ester, phenyl, etc.; (n) is 1-3] and/or a compound of formula II [R<4> is H, alkyl or phenyl; (n) is 1-3]. Furthermore, the compound is preferably used at an amount of 0.5-8 pts.wt., based on 100 pts.wt. of the composition.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-117557

(43) 公開日 平成5年(1993)5月14日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	PRN	7211-4J		
C 2 3 F 1/00	1 0 2	7179-4K		
C 2 5 D 13/06		B		
	13/10			
G 0 3 F 7/004	5 0 1			

審査請求 未請求 請求項の数5(全10頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-11190

(22) 出願日 平成4年(1992)1月24日

(31) 優先権主張番号 特願平3-7989

(32) 優先日 平3(1991)1月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 立木 繁雄

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 廣 昌彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 赤堀 聡彦

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

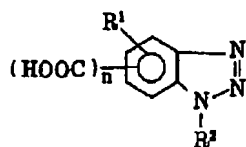
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴、レジストパターンの製造法、プリント回路板の製造法及びプリント回路板

(57) 【要約】

【目的】 現像残りのない良好なレジストパターンを形成できるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物を提供すること。

* 【構成】 下記一般式 (I) 及び/又は (II) で表わされる化合物

【化1】

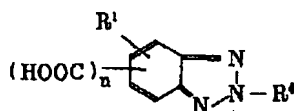


(I)

(式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシ基を示し、R²は水素原子、水酸基、アルキル基、エステル基、フェニル基又は-X-R³ (ただし、Xはカルボキシル基で置換されていてもよいアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエ

※-テル基を示し、R³は水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基又はジアルキルアミノ基を示す)を示し、nは1~3の整数(ただし、R²中にカルボキシル基を有する場合には0でもよい)を示す)

【化2】



(II)

(式中、R¹は一般式 (I) のR¹と同じであり、R⁴は水素原子、アルキル基又はフェニル基を示し、nは1~

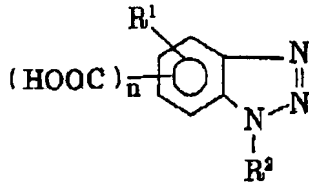
3の整数を示す)を含有してなるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

*表わされる化合物

【請求項1】 下記一般式 (I) 及び/又は (II) で*

【化1】

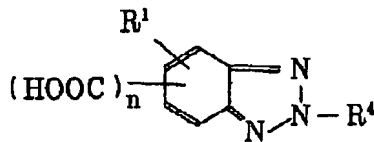


(I)

(式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシ基を示し、R²は水素原子、水酸基、アルキル基、エステル基、フェニル基又は-X-R³ (ただし、Xはカルボキシ基で置換されていてもよいアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエ

※ーテル基を示し、R³は水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基又はジアルキルアミノ基を示す)を示し、nは1~3の整数 (ただし、R²中にカルボキシ基を有する場合には0でもよい)を示す)

【化2】



(II)

(式中、R¹は一般式 (I) のR¹と同じであり、R⁴は水素原子、アルキル基又はフェニル基を示し、nは1~3の整数を示す)を含有してなるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載のポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物を含む電着塗装浴。

【請求項3】 請求項2記載の電着塗装浴に導電性基体を陽極として浸漬し、通電により電着塗装して導電性基体上に電着塗膜を形成し、その後活性光線を前記電着塗膜に画像状に照射し、露光部を現像により除去することによりレジストパターンを形成させることを特徴とするレジストパターンの製造法。

【請求項4】 請求項3記載の製造法を工程に含むことを特徴とするプリント回路板の製造法。

【請求項5】 請求項4記載の製造法により製造されたプリント回路板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴、レジストパターンの製造法、プリント回路板の製造法及びプリント回路板に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント回路板を製造するに際しては、まず基板上に光硬化性樹脂組成物の層を形成し、ついで活性光線を画像状に照射し、未硬化部分を現像除去し、レジストパターンを形成している。この工程において、光硬化性樹脂組成物の層の形成には、種々の方法が採用されている。例えばディップコート、ロールコート、カーテンコート等の光硬化性樹脂組成物溶液 (塗液) を用いる方法、あるいは光硬化性樹脂組成物のフィルム (感光性フィルム) を積層する方法が知られている。これら

の方法のうち、感光性フィルムを積層する方法は、簡便に均一な厚みの光硬化性樹脂組成物の層が形成できることから、現在主流の方法として採用されている。

【0003】

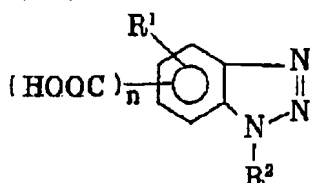
【発明が解決しようとする課題】最近、プリント回路板の高密度、高精度化が進むに伴い、レジストパターンはより高品質のものが必要となってきている。即ち、ピンホールがなく、下地の基板表面によく密着したレジストパターンであることが望まれている。かかる要求に対して、現在主流となっている感光性フィルムを積層する方法では限界のあることが知られている。この方法では、基板製造時の打痕、研磨の不均一性、基板内層のガラス布の網目、表面への銅めっきのピット等の不均一等によって生じる基板表面の凹凸への追従性が乏しく、十分な密着性を得ることが困難である。この困難はフィルムの積層を減圧下で行うこと (特公昭59-3740号公報参照) によって回避できるが、これには特殊で高価な装置が必要となる。

【0004】このようなことが理由となって、近年再びディップコート、ロールコート、カーテンコート等の溶液塗工の方法が見直されるようになってきた。しかしこれらの塗工法では膜厚の制御が困難、膜厚の均一性が不十分、ピンホールの発生等の問題がある。

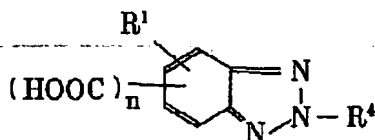
【0005】そこで最近新たな方法として電着塗装により感光膜を形成する方法が提案されている (特開昭62-235496号公報参照)。この方法によると①レジストの密着性が向上する、②基板表面の凹凸への追従性が良好である、③短時間で膜厚の均一な感光膜を形成できる、④塗液が水溶液のため、作業環境の汚染が防止でき、防災上にも問題がない等の利点がある。そのため最近これに直する電着浴の組成に関して幾つかの提案がなされている。

【0006】特にスルーホールを有するプリント回路板の製造に有効と考えられるポジ型感光性アニオン電着塗料については、従来からいくつかの提案がなされてきた。一例をあげるとキノンジアジド基をポリマー鎖中に導入した感光材料を含む系（特願平1-238437号公報、特願平2-12853号公報）やポリマー結合剤とキノンジアジド基を分子内に複数個有する化合物とを混合した感光材料を含む系（特願平1-238434号公報、特願平2-46853号公報）などが挙げられる。

【0007】しかしながら、これらポジ型感光性アニオン電着塗料系では、電着塗装時に銅張積層板から溶出した銅イオンがレジスト材料中のカルボキシル基とキレー*



（式中、R¹は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基又はアルコキシ基を示し、R²は水素原子、水酸基、アルキル基、エステル基、フェニル基又は-X-R³（ただし、Xはカルボキシル基で置換されていてもよいアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエ※



（式中、R¹は一般式（I）のR¹と同じであり、R⁴は水素原子、アルキル基又はフェニル基を示し、nは1～3の整数を示す）を含有してなるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴に関する。

【0010】また、本発明は、前記電着塗装浴に導電性基体を陽極として浸漬し、通電により電着塗装して導電性基体上に電着塗膜を形成し、その後活性光線を前記電着塗膜に画像状に照射し、露光部を現像により除去することによりレジストパターンを形成させることを特徴とするレジストパターンの製造法、該製造法を工程に含むプリント回路板の製造法及び該製造法によって製造されたプリント回路板に関する。

【0011】本発明によれば現像残りが解消されると同時に電着性が向上し、また、カルボキシル基を有するベンゾトリアゾールが増感剤としての機能を示し光感度が向上するという特長も合わせもつ。

【0012】以下、本発明について詳述する。ポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物は例えば、前述したように（A）キノンジアジド基をポリマー鎖中に導入した感光材料を含む系や（B）ポリマー結合剤とキノンジア

*ト形成し、疑似的な架橋をするため露光後の工程でアルカリ液で現像する際に露光部を十分に現像できない（以下、現像残りと呼ぶ）という問題があった。

【0008】本発明は、上記問題を解決し現像残りのない良好なレジストパターンを形成できるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴、レジストパターンの製造法、プリント回路板の製造法及びプリント回路板を提供するものである。

【0009】

10 【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式（I）及び又は（II）で表わされる化合物

【化3】

(I)

20 ※一テル基を示し、R³は水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基又はジアルキルアミノ基を示す）を示し、nは1～3の整数（ただし、R²中にカルボキシル基を有する場合には0でもよい）を示す

【化4】

(II)

30 ジド基を分子内に複数個有する化合物とを混合した感光材料を含む系などがあげられる。

【0013】（A）の場合、キノンジアジド基をポリマー鎖中に導入する方法としては例えば1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホニルクロリド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホニルクロリド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-6-スルホニルクロリド、1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニルプロミドなどのキノンジアジドスルホン酸ハライドをポリマー中のヒドロキシル基やアミノ基などと脱塩酸反応により縮合させて得ることができる。従ってベースとなるポリマーにはアミノ基やヒドロキシル基の存在が必要で、かつアニオン電着塗料とするためのカルボキシル基を有していなければならない。このため、ポリマーにはいろいろな官能基を有する重合性モノマーを共重合したアクリルポリマーが好ましい。

50 【0014】例えば、アミノ基を有する重合性モノマー

としてはtert-ブチルアミノエチルメタクリレート、イソプロピルアミノエチルアクリレート、tert-ブチルアミノエチルスチレン、ヒドロキシル基を有する重合性モノマーとしては2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルメタクリレートにヒドロキシ安息香酸を反応させたモノマー、カルボキシル基を有する重合性モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸などがあげられる。アミノ基もしくはヒドロキシル基を有する重合性モノマーの共重合量は5~60重量%が好ましい。共重合量が5重量%未満ではキノンジアジド基の導入量が少ないため光感度が低くなり、また60重量%を越えると電着浴の水分散安定性が低下する傾向がある。またポリマー中のカルボキシル基の濃度、すなわち酸価は30~250が好ましい。酸価が30未満では電着浴の水分散安定性が低下し、250を越えると、レジストの未露光部が現像液に侵されやすくなる傾向がある。

【0015】ベースとなるポリマーには上記の重合性モノマー以外に一般的な重合性モノマー、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、スチレンなども適宜共重合することができる。

【0016】共重合する方法としては、有機溶媒中でアゾビスイソプロピロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を用いて一般的な溶液重合により得ることができる。この場合、用いる有機溶媒は電着塗料に供することを考えて、ジオキサン、メトキシエタノール、エトキシエタノール、メトキシプロパノールなどの親水性有機溶媒を用いることが好ましい。

【0017】ベースとなるポリマーの重量平均分子量は4,000~150,000の範囲が好ましい。重量平均分子量が4,000未満では電着塗装後の塗膜（感光膜）の機械強度が低く、また150,000を越えると電着塗装性が劣り、塗膜の外観が劣る傾向がある。

【0018】ポリマー中のアミノ基やヒドロキシル基と前述のキノンジアジドスルホン酸ハライドとの反応は、通常、有機溶媒中で塩基性触媒を用いて行なうことができる。塩基性触媒としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、トリエチルアミン、ピリジン等が挙げられ、その使用量はアミノ基もしくはヒドロキシル基に対して20~300当量%用いられる。

【0019】反応温度は通常10~50℃の範囲が好ましく、また反応時間は30分~5時間程度行なわれる。反応終了後、反応液を水、または酸性水溶液に投入し、前記の塩基性触媒を洗浄除去し、さらに精製を行なってキノンジアジド基をポリマー中に導入することができる。

【0020】なお、今まで述べてきたように一旦ポリマーを合成したのちにキノンジアジド基を導入してもよい

し、より好ましくは予め前述のアミノ基やヒドロキシル基を有する重合性モノマーにキノンジアジド基を導入したのちにそれら重合性モノマーと他の重合性モノマーとを共重合してもよい。その際のキノンジアジド基の導入方法（反応条件）やその後の共重合条件などは前述した場合と同様である。いずれにしてもキノンジアジド基を有するポリマーであれば作製方法には制限はない。

【0021】一方、(B)の場合、結合剤のポリマーは通常、メタクリル酸もしくはアクリル酸を共重合したアクリルポリマーが好適である。このポリマーの酸価は、前記、(A)の場合のベースとなるポリマーと同様の30~250が好ましい。また、このポリマーには(A)の場合のベースとなるポリマーと同様に一般的な重合性モノマーを適宜共重合することができ、その際の共重合条件や得られたポリマーの好ましい重量平均分子量の範囲も同様である。

【0022】また、キノンジアジド基を分子内に複数個有する化合物としては例えば、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルなどのポリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル類もしくは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル類、3,5-ジヒドロキシ安息香酸ラウリル-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4-トリヒドロキシ安息香酸フェニル-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルなどのポリヒドロキシ安息香酸エステルの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル類もしくは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル類、没食子酸-2-エチルヘキシル-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、没食子酸ラウリル-1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、没食子酸メチル-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルなどの没食子酸エステルの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル類もしくは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル類などがあげられる。中でも没食子酸エステルにキノンジアジド基を有する化合物は高感度で好ましい。結合剤のポリマーとこれら化合物との配合量は、重量%で95/5~30/70の範囲が好ましい。結合剤のポリマーが95重量%を越えると光感度が低下し、また30重量%未満では電着浴の水分散安定性が低下する傾向がある。

【0023】以上、ポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物についてキノンジアジド系を例にとり述べたが、本発明はこれに限定されず、o-ニトロベンジルエステル系など、ポジ型の感光特性を有する感光膜をアニオン電着塗料で形成できる電着塗料樹脂組成物であればすべ

て含まれる。

(II) で表わされる化合物について以下に例示する。

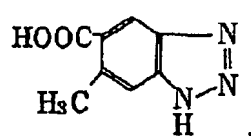
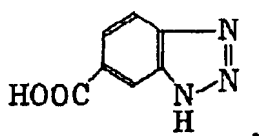
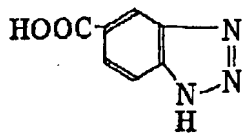
【0024】次に本発明の特徴となる一般式 (I) 及び

【化5】

(I-1)

(I-2)

(I-3)

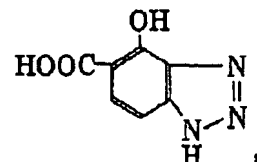
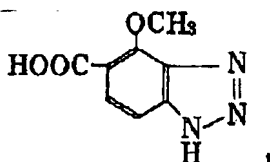
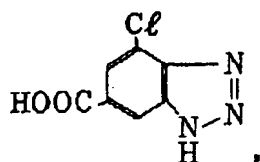


【化6】

(I-4)

(I-5)

(I-6)

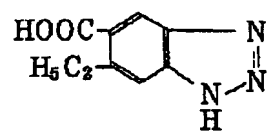
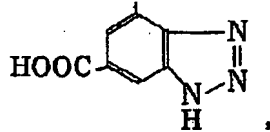
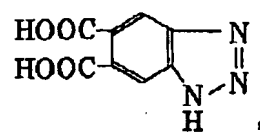


【化7】

(I-7)

(I-8)

(I-9)

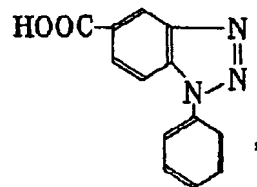
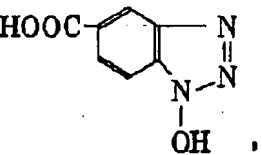
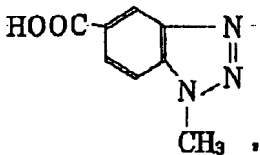


【化8】

(I-10)

(I-11)

(I-12)

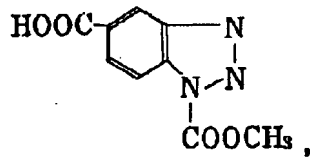
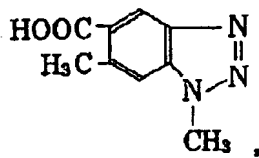
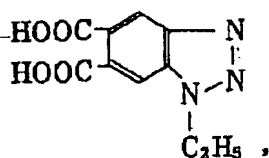


【化9】

(I-13)

(I-14)

(I-15)



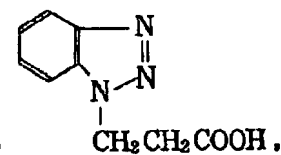
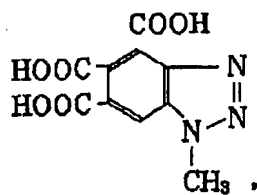
【化10】

40

(I-16)

(I-17)

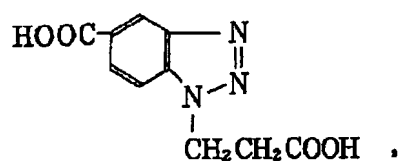
(I-18)



【化11】

9

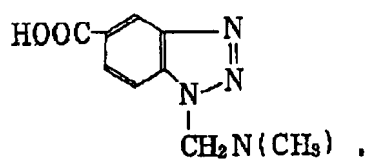
(I-19)



[化12]

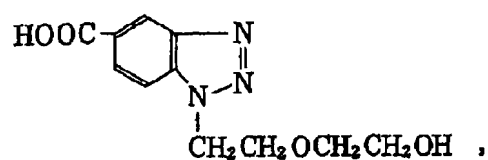
10

(I-20)

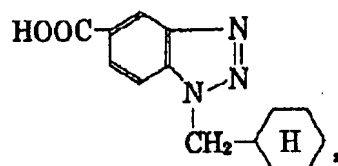


(I-22)

(I-21)

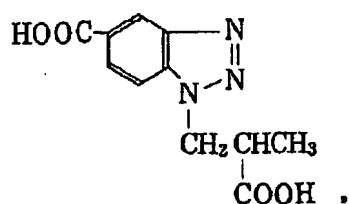


[化13]



(I-24)

(I-23)

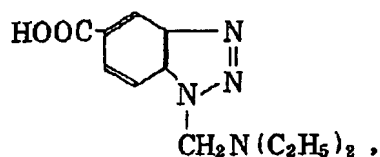


[化14]

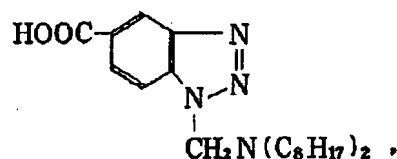


(I-26)

(I-25)

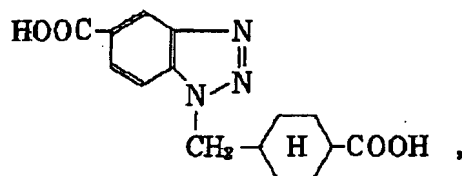


[化15]



(I-28)

(I-27)



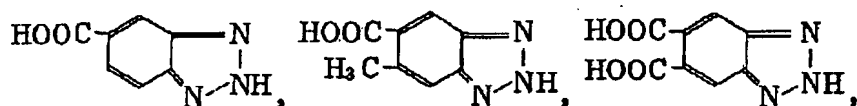
[化16]



(II-1)

(II-2)

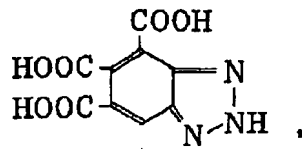
(II-3)



[化17]

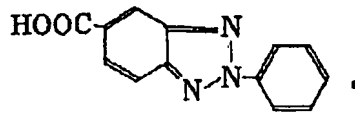
11

(II-4)

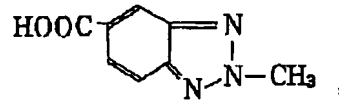


【化18】

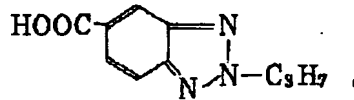
(II-6)



(II-5)



(II-7)



【0025】これらの化合物は1種以上混合して用いることもできる。これら一般式(I)及び(II)で表わされる化合物の使用量(総量)は前記、ポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物100重量部に対して0.1~15重量部であることが好ましく、0.5~8重量部の範囲であることがより好ましい。使用量が0.1重量部未満では現像残り解消及び電着性向上の効果が少なく、15重量部を越えると電着浴の安定性が低下する傾向がある。

【0026】本発明におけるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物には、さらに増感剤、染料、顔料、可塑剤、接着促進剤、表面平滑剤、分散剤、無機フィラーなども適宜使用することができる。

【0027】以上述べた本発明になるポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物を電着塗料化するためには、まず前記の各種成分を親水性有機溶媒に均一に溶解せしめることが望ましいが、必ずしもこれにこだわる必要はない。ここでいう親水性有機溶媒とは、例えばジオキサン、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ジエチレングリコールなどが挙げられる。これら溶媒は単独でも、また2種類以上混合してもよく、その使用量は全固形分100重量部に対し300重量部以下の範囲が好ましい。

【0028】次に、この溶液に塩基を加えてポリマー中に含まれるカルボキシル基を中和することにより、組成物の水溶化又は水分散化を容易にする。ここで用いる塩基としては、特に制限はないが、例えばトリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール、モルホリン、アンモニア、水酸化ナトリウム等が挙げられ、これらは単独もしくは2種以上混合して用いることができる。これら塩基の使用量はポリマー中のカルボキシル基1当量に対して0.4~1.0当量が好ましい。0.4当量未満では電着塗料浴での水分散安定性が低下し、1.0当量を越えると電着塗料後の塗膜(感光層)厚が薄くなり、貯蔵安定性も低下する傾向があり好ましくな

い。

【0029】次に水を加えてポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物を水に溶解もしくは分散させて電着塗料浴を作製する。電着塗料浴の固形分は通常5~20重量%、またpHは6.0~9.0の範囲が好ましい。pHが6.0未満では分散が悪化し電気泳動しにくくなるおそれがあり、pHが9.0を越えると一旦電着した膜が再溶解し、結果として膜が形成されないことがある。pHを上記の好ましい範囲に合わせるために後から前記の塩基を加えて調節してもよい。

【0030】また、ポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物の水分散性や分散安定性を高めるために、非イオン、陽イオン、陰イオン等の界面活性剤を適宜加えることもできる。さらに、電着塗料時の塗布量を多くするためにトルエン、キシレン、2-エチルヘキシルアルコール等の疎水性溶媒も適宜加えることができる。

【0031】このようにして得られた電着塗料浴を用いて基板表面(この場合、少なくとも基板表面は鉄、アルミニウム、銅、亜鉛、その他金属及び合金等の金属などで覆われるなど導電性であることが必要)に電着塗料するには、基板を陽極として電着塗料浴中に浸漬し、例えば、50~400Vの直流電圧を10秒~5分間印加して行なわれる。このときの電着塗料浴の温度を15~30℃に管理することが望ましい。

【0032】電着塗料後、電着塗料浴から被塗物を引き上げ水洗、水切りした後、熱風等で乾燥される。この際、乾燥温度が高いとポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物中の感光基が分解するおそれがあるので、通常120℃以下で乾燥することが好ましい。

【0033】こうして得られた塗膜(感光層)の厚みは2~50μmが好ましい。膜厚が2μm未満では耐現像液性が低く、また例えばプリント回路板の製造に用いる場合には、レジストパターンを形成後エッチング処理した際に、耐エッチング液性やエッチファクターが劣る傾向があり、また膜厚が50μmを越えるとレジストパターンの解像度が低下することがある。

【0034】 当該塗膜に活性光線を画像状に照射し、さらに、場合により後加熱を行なったのち、現像により露光部を除去してレジストパターンを得ることができる。活性光線の光源としては、波長300~450nmの光線を発するもの、例えば水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアーク等が好ましく用いられる。

【0035】 現像は通常、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、メタケイ酸ナトリウムなどのアルカリ水を吹きつけるか、アルカリ水に浸漬するなどして行なわれる。

【0036】

【実施例】 以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

2-ヒドロキシエチルアクリレート116g及び1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド375gをジメチルホルムアミド1500mlに溶解した液を攪拌しながら5℃に設定し、これにトリエチルアミン140gを30分かけて滴下した。滴下後、5℃でさらに20時間反応させた後、反応物を0.1Nの希塩酸水溶液に注入し、得られた沈殿物をさらに精製、乾燥し、2-ヒドロキシエチルアクリレートと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル化合物(重合性モノマー)、134gを得た。

【0037】 次に、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコにジオキサン1, 130gを加え攪拌しながら窒素ガスを吹き込み60℃の温度に加熱した。温度が60℃の一定になったところで、上記のエステル化合物(重合性モノマー)280g、メタクリル酸169g、メチルメタクリレート81g、n-ブチルアクリレート470g及びアゾビスジメチルバレロニトリル15gを混合した液を3時間かけてフラスコ内に滴下し、その後60℃で3時間攪拌しながら保温した。3時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル5gをジオキサン100gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間60℃で攪拌しながら保温した。

【0038】 このようにして得られた共重合ポリマー(P-1)の重量平均分子量は51,000、酸価は111であった。またポリマー溶液の固形分は45.3重量%であった。次に、このポリマー溶液650gに前記のカルボキシル基を有するベンゾトリアゾール誘導体(I-1)3gを加えて溶解し、さらにトリエチルアミン36gを加えて中和したのち、溶液を攪拌しながらイオン交換水2,900gを徐々に滴下して加えていき、電着塗装浴(pH7.2)を得た。

【0039】 実施例2

tert-ブチルアミノエチルメタクリレート210g、ジオキサン120g及びトリエチルアミン150gの混合液を40℃に加熱し、攪拌しながら1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド320gを

ジオキサン1250gに溶かした溶液を約2時間かけて滴下し、その後40℃で4時間保温した。

【0040】 反応物を0.1Nの希塩酸水溶液に注入し、得られた沈殿物をさらに精製、乾燥し、tert-ブチルアミノエチルメタクリレートと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸との化合物(重合性モノマー)、168gを得た。

【0041】 次に実施例1の場合と同様なフラスコにジオキサン1, 130gを加え攪拌しながら窒素ガスを吹きこみ60℃の温度に加熱した。温度が60℃一定になったところで、上記の化合物(重合性モノマー)305g、アクリル酸64g、メチルメタクリレート150g、n-ブチルアクリレート481g及びアゾビスジメチルバレロニトリル30gを混合した液を3時間かけてフラスコ内に滴下し、その後60℃で3時間攪拌しながら保温した。3時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル10gをジオキサン100gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間60℃で攪拌しながら保温した。

【0042】 このようにして得られた共重合ポリマー(P-2)の重量平均分子量は34,000、酸価は49であった。またポリマー溶液の固形分は45.1重量%であった。

【0043】 次にこのポリマー溶液650gに前記のカルボキシル基を有するベンゾトリアゾール誘導体(I-26)、8gを加えて溶解し、さらにトリエチルアミン20gを加えて中和したのち、溶液を攪拌しながらイオン交換水2,900gを徐々に滴下して加えていき、電着塗装浴(pH7.9)を得た。

【0044】 実施例3

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコにメトキシプロパノール900gを加え、攪拌しながら窒素ガスを吹き込み、90℃の温度に加熱した。温度が90℃一定になったところでアクリル酸141g、メチルメタクリレート320g、n-ブチルアクリレート539g及びアゾビスイソプロチロニトリル10gを混合した液を2.5時間かけてフラスコ内に滴下し、その後、3時間90℃で攪拌しながら保温した。3時間後にアゾビスイソプロチロニトリル3gをメトキシプロパノール100gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間90℃で攪拌しながら保温した。

【0045】 このようにして得られたポリマー(P-3)の重量平均分子量は35,000、酸価は109であった。またポリマー溶液の固形分は50.1重量%であった。

【0046】 次にこのポリマー溶液500gに没食子酸-2-エチルヘキシルの3つのヒドロキシル基に1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸でエステル化した化合物(Q-1)45g、前記のカルボキシル基を

有するベンゾトリアゾール誘導体(I-1) 5g、及びメトキシプロパノール250gを加えて均一溶液とした。この溶液にトリエチルアミン22gを加えて中和し、次いで水2,300gをゆっくり滴下しながら水分散させ電着塗装浴(pH7.3)を得た。

【0047】実施例4

実施例3と同様の装置を備えたフラスコにメトキシプロパノール1,130gを加え、攪拌しながら窒素ガスを吹き込み、90℃の温度に加熱した。温度が90℃一定になったところで、メタクリル酸108g、メチルメタクリレート230g、n-ブチルアクリレート562g、2-ヒドロキシエチルアクリレート100g及びアソビスイソプロピロニトリル10gを混合した液を2.5時間かけてフラスコ内に滴下し、その後90℃で3時間攪拌しながら保温した。3時間後にアソビスイソプロピロニトリル3gをメトキシプロパノール100gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び90℃で4時間攪拌しながら保温した。

【0048】このようにして得られたポリマー(P-4)の重量平均分子量は52,000、酸価は72であった。また樹脂溶液の固形分は44.8重量%であった。

【0049】次にこのポリマー溶液500gに没食子酸ラウリルの3つのヒドロキシル基を1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸でエステル化した化合物(Q-2)70g、前記のカルボキシル基を有するベンゾトリアゾール誘導体(I-26)10g、及びメトキシプロパノール200gを加えて均一溶液とした。この溶液にトリエチルアミン23gを加えて中和し、次いで水2,300gをゆっくり滴下しながら、水分散させ電着塗装浴(pH7.5)を得た。

【0050】実施例5

実施例1のうち、ベンゾトリアゾール誘導体(I-1)の替わりに(I-26)を加えた点を除いて、すべて実施例1と同様の材料を用いて、同様の方法で電着塗装浴を得た。

【0051】実施例6

実施例2のうち、ベンゾトリアゾール誘導体(I-26)の替わりに(I-1)を加えた点を除いて、すべて実施例2と同様の材料を用いて、同様の方法で電着塗装浴を得た。

【0052】実施例7

実施例3で用いたポリマー(P-3)溶液500gに、前記化合物(Q-2)60g、前記のカルボキシル基を有するベンゾトリアゾール誘導体(I-26)5g、及びメトキシプロパノール200gを加えて均一溶液とした。この溶液にトリエチルアミン22gを加えて中和し、次いで水2300gをゆっくり滴下しながら水分散させ、電着塗装浴(pH7.6)を得た。

【0053】実施例8

実施例4で用いたポリマー(P-4)溶液500gに、前記化合物(Q-2)70g、前記のカルボキシル基を有するベンゾトリアゾール誘導体(I-1)10g、及びメトキシプロパノール200gを加えて均一溶液とした。この溶液にトリエチルアミン23gを加えて中和し、次いで水2300gをゆっくり滴下しながら水分散させ、電着塗装浴(pH7.7)を得た。

【0054】比較例1

実施例1のうち、ベンゾトリアゾール誘導体(I-1)を加えない点を除いて、すべて実施例1と同様の材料を用いて同様の方法で電着塗装浴を得た。

【0055】比較例2

実施例4のうち、ベンゾトリアゾール誘導体(I-26)を加えない点を除いて、すべて実施例4と同様の材料を用いて、同様の方法で電着塗装浴を得た。

【0056】比較例3

実施例3のうち、ベンゾトリアゾール誘導体(I-1)の替わりに分子内にカルボキシル基を有さない単なるベンゾトリアゾールを5g加えた点を除いて、実施例3と同様の材料を用いて、同様の方法で電着塗装浴を得た。

【0057】実施例1~4及び比較例1~3の各電着塗装浴にガラスエポキシ銅張積層板(日立化成工業(株)製、MCL-E-61)を陽極として、ステンレス板(SUS304)(形状200mm×75mm×1mm)を陰極として浸漬し、25℃の温度で直流電圧を3分間印加し、上記銅張積層板の表面に電着塗装膜(感光膜)を形成した。この後、水洗、水切り後80℃で15分乾燥した。このときの印加電圧と電着塗装膜の膜厚との関係を表1に示す。

【0058】次いで、これらの塗膜にフォトレジストマスクを介して3KW超高压水銀灯を画像状に露光した後、1%の炭酸ナトリウム水溶液で現像した。それぞれの光感度を評価するために、ステップタブレットで4段を得るための露光量を測定した(結果を表1に示す)。また、現像残りの有無を確認する目的で現像後の基板を1%の塩化銅水溶液に1分間浸漬し、未露光部の基板のエッチングされた程度を目視で観察した。その結果を表1に示した。

【0059】表1から、本発明になるカルボキシル基を有するベンゾトリアゾール誘導体を含んだ実施例1~8は、それを含まない比較例1~2に比べていずれも低電圧で同等の膜厚が得られ、電着性が向上していることが分かる。また光感度も、実施例1~8は比較例1~2に比べて高い。現像残りについては、本発明になるカルボキシル基を有するベンゾトリアゾール誘導体を含まない比較例1~2は、完全にはエッチングされず、部分的に現像残りがあるのに対し、実施例1~8はすべて完全にエッチングされ、現像残りは皆無であることが分かる。

【0060】一方、比較例3は本発明になるカルボキシル基を有するベンゾトリアゾール誘導体の替わりにカル

ボキシル基を有さない単なるベンゾトリアゾールを添加した例であるが、表1に示すごとく、電着性は比較例1～2と同等で実施例1～8に見られるような電着性向上の効果は見られない。また、現像残りについては、未添加の場合（比較例1～2）に比べてむしろ悪化し、実施例1～4の場合に見られる効果とは正反対になることが分かる。このことは単なるキレート剤の添加では実施例1～8に示された数々の効果は発揮できないこと、換言*

*すれば、実施例1～8に見られるいろいろな特性向上は、カルボキシル基を有するベンゾトリアゾール誘導体という特異な化合物の添加によってもたらされた大きな特長といえる。もちろん、現像後に得られた実施例1～8のレジストパターンは、解像度50 μ mの良好なレジスト形状を有していた。

【0061】

【表1】

表1 電着性、光感度及び現像残り

	ポリマ	化合物	ベンゾトリアゾール誘導体	印加電圧 (V)	電着塗膜の厚さ (μ m)	露光量 (mJ/cm^2)	エッチング性 ¹⁾
実施例1	P-1	なし	I-1	100	8	150	○
実施例2	P-2	なし	I-26	90	8	180	○
実施例3	P-3	Q-1	I-1	75	7	140	○
実施例4	P-4	Q-2	I-26	70	7	140	○
実施例5	P-1	なし	I-26	95	8	180	○
実施例6	P-2	なし	I-1	95	8	150	○
実施例7	P-3	Q-2	I-26	70	7	140	○
実施例8	P-4	Q-2	I-1	75	7	140	○
比較例1	P-1	なし	なし	180	8	200	×
比較例2	P-4	Q-2	なし	170	7	180	×
比較例3	P-3	Q-1	ベンゾトリアゾール	170	7	170	×

注1) エッチング性 ○ : 良好(現像残りなし)

× : 不良(現像残りあり)

×× : 極めて不良(現像残り多い)

【0062】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びレジストパターンの製造法は、従来に比べて電着性が向上し、得られた電着塗膜（感光膜）の光感度も高く、現像後に露光部の現像残りが全くない優れたものである。本発明のプリント回路板の製造法によれば、高解像度のレジストパ

ターンを得ることができるので、極めて高品質のプリント回路板が得られる。本発明のポジ型感光性アニオン電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びレジストパターンの製造法は、レジストをレリーフとして使用したり、銅張積層板を基体としてエッチング又はメッキ用のフォトレジストの形成に適用することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

G 0 3 F 7/039

H 0 5 K 3/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 6921-4E

(72)発明者 加藤 琢郎

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内